

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/072232 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 69/10.  
69/12, 53/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00330

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Januar 2003 (15.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 08 278.2 26. Februar 2002 (26.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-  
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];  
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENNIGE, Volker  
[DE/DE]; Gerstenkamp 53, 48249 Dülmen (DE). HYING,  
Christian [DE/DE]; Bruktererstrasse 3, 46414 Rhede  
(DE). HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]; Lerchenhain 84,  
48301 Nottuln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT  
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;  
Intellectual Property Management, PATENT-MARKEN,  
Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH,  
GI, GM, GR, GU, HD, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HYBRID MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE OF SAID MEMBRANE

(54) Bezeichnung: HYBRIDMEMBRAN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DIE VERWENDUNG DER MEM-  
BRAN

(57) Abstract: The invention relates to a hybrid membrane that combines the advantages of inorganic membranes, such as solvent  
resistance and stability, with the advantages of organic membrane materials. The inventive hybrid membrane is composed of a ce-  
ramic support layer that is applied to a support provided with polymer fibers and an organic-selective separation layer. The separation  
properties of the membrane can be specifically adjusted by varying the polymers or the treatment of the polymer materials or by the  
production conditions of the polymeric selective separation layer.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine Hybridmembran, die die Vorteile der anorganischen Membranen, wie die Lö-  
sungsmittelbeständigkeit und Stabilität, mit den Vorteilen der organischen Membranwerkstoffe verbindet. Die beschriebene Hyb-  
ridmembran besteht aus einer keramischen Trägerschicht, die auf einem Polymerfasern aufweisenden Träger aufgebracht ist und  
einer organischen selektiv trennenden Schicht. Hierbei können die Trenneigenschaften der Membrane ganz gezielt durch Variation  
der Polymere bzw. der Behandlungsweise der Polymerwerkstoffe bzw. durch die Herstellbedingungen der polymeren selektiven  
Trennschicht eingestellt werden.

WO 03/072232 A1

### Hybridmembran, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Membran

Die Erfindung betrifft eine Hybridmembran, aus einem organisch/anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff mit einer organischen selektiv wirkenden Trennschicht.

Keramische Membranen sind seit mehr als 10 Jahren bekannt und werden aufgrund ihres noch immer recht hohen Preises dort eingesetzt, wo entweder eine gute Temperaturbeständigkeit ( $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) oder eine gute Chemikalienbeständigkeit gewährleistet werden muss. Kommerziell verfügbar sind diese Membranen für die Mikrofiltration und für Ultrafiltrationsanwendungen. Auch wird in letzter Zeit von verschiedenen Anwendungen in der Pervaporation bzw. in der Nanofiltration berichtet (K.-V. Peinemann und S.P.Nunes, Membrane Technology; 2001, VCH-Verlag).

Die keramischen Materialien der Trennschichten, welche in den letztgenannten Anwendungen eingesetzt werden, sind nanopartikulär und besitzen eine sehr große Oberfläche. Dies und die Begrenzung auf Werkstoffe wie  $\gamma$ -Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid bewirkt, dass diese Membranen nicht die geforderte Säure- bzw. Alkalibeständigkeit besitzen. Umkehrosmose-Membranen und Membranen, welche nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus trennen, sind aus keramischen Werkstoffen nicht zugänglich.

Polymere Membranen aus den verschiedensten Polymeren sind für weite pH-Bereiche und viele Anwendungen relativ kostengünstig erhältlich. Allerdings sind die meisten Materialien nicht Lösungsmittelbeständig bzw. nicht bei Temperaturen über  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  über lange Zeit beständig.

Es gibt zur Zeit viele Untersuchungen zur Verbesserung dieser Eigenschaften an Polymermembranen und es werden auch ständig neue Polymerwerkstoffe mit einem erweiterten Einsatzbereich entwickelt. Allerdings gibt es zwei Punkte, die einer deutlichen Erweiterung des Einsatzgebietes der Polymermembranen im Wege stehen. Zum einen stehen keine ausreichend beständigen polymeren Trägerwerkstoffe wie Trägervliese zur Verfügung und zum zweiten sind alle Polymere bei höheren Temperaturen plastisch verformbar. Dies bewirkt eine Kompaktierung der gesamten Membrane, wenn diese unter Druckbeaufschlagung

bei höheren Temperaturen betrieben wird. Diese Kompaktierung führt dann soweit, dass das Porengefüge einer Membran komplett zusammengedrückt wird und anschließend kaum noch Filtrat durch die Membran hindurch treten kann. Bei Nutzung solcher Membranen in einem mittleren Temperaturbereich kommt es zu einem von den Anwendern zu akzeptierenden drastischen Flussabfall.

Ein weiterer Nachteil der Membranen auf Basis von Polymerwerkstoffen ist, dass diese durch Lösungsmittel oder Öle an- oder aufgelöst werden können oder dass die Öle eine weichmachende Wirkung haben. Diese drei Effekte führen alle dazu, dass entweder das Trennvermögen der Membran beeinträchtigt wird, oder dass die Membran auch schon bei recht niedrigen Temperaturen kompaktiert. Letztendlich führt eine Kompaktierung immer dazu, dass die Membran eine geringere Flussleistung aufweist bzw. aufgrund eines zu geringen Flusses unbrauchbar wird.

Somit lässt sich festhalten, dass polymere Membranwerkstoffe sehr viel mehr vermögen, als die polymeren Membranen zur Zeit leisten. Die Schwachstelle der polymeren Membranen sind nicht die Werkstoffe, oder die selektiven Schichten. Diese lassen sich durch geschickte Materialauswahl und chemische Modifizierung für die Trennaufgabe maßschneidern. Der Schwachpunkt der polymeren Membranen ist die polymere Stützstruktur der Membranen. Die polymeren asymmetrischen Trägermembranen (Mit Porenweiten von bis zu 5µm) halten den Anforderungen nicht stand.

In DE 199 12 582 wird versucht, die Stabilität der Membranen dadurch zu erhöhen, dass in die Polymermatrix anorganisches Metalloxid-Pulver eingemischt wird, welches die Stabilität erhöht. Durch die Zumischung des anorganischen Füllstoffes wird erreicht, dass die Porenstruktur der Membran auch dann erhalten bleibt, wenn diese beispielsweise im Luftstrom schneller als sonst üblich getrocknet wird. Eine Kompaktierung der Membran bei höheren Temperaturen wird aber auch durch diese Methode nicht vermieden.

Aus WO 99/62620 ist ein ionenleitender Verbundwerkstoff, der als Membran eingesetzt werden kann, bekannt, wobei die Ionenleitung unter anderem durch Beifügen von ionenleitenden Polymeren zum Verbundwerkstoff erreicht wurde. Diese Polymeren sind

allerdings nicht als trennaktive Schicht vorhanden, sondern ziehen sich, damit eine Ionenleitung stattfinden kann, durch die gesamten Poren von einer zur anderen Seite des Verbundwerkstoffes.

- 5 In WO 99/62624 werden Verbundwerkstoffe mit hydrophoben Eigenschaften, die als Membran eingesetzt werden können, beschrieben, die an den inneren und äußeren Oberflächen Polymere aufweisen können. Diese Polymeren stellen nicht die trennaktive Schicht dar, sondern dienen der Herstellung der Hydrophobizität des Verbundwerkstoffes. Die Polymeren werden bei der Herstellung dieser Verbundwerkstoffe dem Sol, aus welchem eine Suspension, die auf einen
- 10 Träger aufgebracht und verfestigt wird, zugegeben. Auf diese Weise verteilt sich das Polymer über den gesamten Querschnitt des Verbundwerkstoffes. Die Porengröße dieses Verbundwerkstoffes wird durch die anorganischen Partikel bestimmt.

- In DE 101 39 559 wird erstmalig eine Hybridmembran beschrieben, mit einer selektiven
- 15 Trennschicht, wobei die Membran einen anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff und polymeres Material aufweist, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird. Der Trägerwerkstoff besteht bei dieser Anmeldung aus Mikroglasfaservliesen, Metallvliesen, dichten Glasfasergeweben oder Metallgeweben aber auch Keramik- oder Kohlefaser-Vliesen oder -Geweben, die mit einer
- 20 keramischen Beschichtung versehen sind. Solche Membranen zeigen zwar die positiven Trenneigenschaften einer Polymermembran, und außerdem eine höhere Stabilität bei höheren Temperaturen und bei Einwirken von Ölen oder Lösungsmitteln sind aber nicht sonderlich stabil was mechanische Beanspruchung angeht. Zudem sind die eingesetzten Vliese und Gewebe recht teuer.

25

- Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Membran mit den positiven Trenneigenschaften einer Polymermembran zu entwickeln, welche bei höheren Temperaturen und bei Einwirken von Ölen oder Lösungsmitteln eine genügend große Stabilität aufweist, die kostengünstig gefertigt werden kann und die eine deutlich höhere Stabilität gegenüber
- 30 mechanischer Belastung aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Hybridmembran, die eine polymere

Trennschicht und einen organisch/anorganischen keramischen Trägerverbundwerkstoff aufweist, die Trenneigenschaften einer Polymermembranen und weitestgehend die chemische Beständigkeit und die Druckbeständigkeit einer keramischen Membran aufweist. Außerdem wurde überraschenderweise gefunden, dass die Methoden der Herstellung von polymeren  
5 Membranen sehr leicht auf einen flexiblen organisch/anorganischen chemisch beständigen und Druck stabilen Trägerwerkstoff anwendbar sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine Hybridmembran gemäß Anspruch 1, mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen stoffdurchlässigen  
10 Verbundwerkstoff und polymeres Material aufweist, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird und der Verbundwerkstoff auf einem stoffdurchlässigen Träger, der Polymerfasern aufweist, basiert, auf dem und/oder in dem anorganische Komponenten vorhanden sind.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff und polymeres Material aufweist, die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird und der Verbundwerkstoff auf einem stoffdurchlässigen Träger, der Polymerfasern aufweist, basiert, auf dem und/oder in dem  
20 anorganische Komponenten vorhanden sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Lösung eines organischen Polymers auf den anorganischen Verbundwerkstoff aufgebracht und eine Polymerschicht auf dem Verbundwerkstoff gebildet wird.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer  
25 erfindungsgemäßen Hybridmembran als Membran in druckgetriebenen Membranprozessen, in der Nanofiltration, Umkehrosmose oder Ultrafiltration, in der Pervaporation bzw. in der Dampferpermeation, in einem Membranreaktor oder als Membran in der Gastrennung.

Die erfindungsgemäßen Hybridmembranen haben den Vorteil, dass sie wesentlich temperatur-  
30 und formstabiler sind als reine organische Polymermembranen, Polymermembranen auf Polymerträgern oder als Polymermembranen, denen anorganische Stoffe beigemischt wurden. Insbesondere bleibt bei den erfindungsgemäßen Membranen die gewünschte Selektivität und

der Fluss der Trennschicht auch bei Temperaturen von bis zu 150 °C und bei höherem Druck erhalten, d. h. das unerwünschte Phänomen der Kompaktierung der Membran wird vermieden. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Hybridmembranen chemikaliertolerant und insbesondere stabil gegen die gängigen Lösungsmittel.

5

Die erfindungsgemäße Hybridmembran, weist außerdem eine organisch/keramische Trägerstruktur auf, die auf Keramik beschichteten Polymerfasern basiert, die dünn und flexibel ist, so dass die Hybridmembran ebenfalls flexibel ist. Die Hybridmembranen implizieren bei der Wahl der Module und Housings deshalb nahezu keinerlei Begrenzungen gegenüber reinen  
10 Polymermembranen. Durch die ausgesprochene Flexibilität der erfindungsgemäßen Hybridmembran hält diese sehr viel besser mechanischen Belastungen stand als Hybridmembranen auf Basis von anorganischen Trägern.

Die erfindungsgemäßen Hybridmembranen haben außerdem den Vorteil, dass sie  
15 ausgesprochen günstig herzustellen sind, da Polymergewebe oder -vliese deutlich günstiger sind als Metall- oder Glasvliese oder Gewebe dieser Materialien. Im Gegensatz zu Glasfasern sind die Polymerfasern außerdem deutlich weniger brüchig, weshalb die Handhabung des Ausgangsmaterials ebenfalls deutlich vereinfacht und damit günstiger wird.

20 Die erfindungsgemäße Hybridmembran wird im nachfolgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

Die erfindungsgemäße Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff und polymeres Material aufweist, zeichnet sich  
25 dadurch aus, dass die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird und der Verbundwerkstoff auf einem stoffdurchlässigen Träger, der Polymerfasern aufweist, basiert, auf dem und/oder in dem anorganische Komponenten vorhanden sind. Die anorganischen Komponenten bilden eine poröse keramische Beschichtung.

30 Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Hybridmembranen Verbundwerkstoffe auf, die ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung, wobei das Material des Substrates

ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten Fasern von Polymeren und die Beschichtung eine poröse keramische Beschichtung ist, umfassen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Hybridmembranen Verbundwerkstoffe aufweisen, die eine Dicke von kleiner 200  $\mu\text{m}$  aufweisen. Die Hybridmembranen weisen vorzugsweise stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe mit einer Dicke von kleiner 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt einer Dicke von 20 bis 100  $\mu\text{m}$  auf.

Durch die geringe Dicke des Verbundwerkstoffes ist auch die Dicke der Hybridmembran sehr gering. Durch die geringe Dicke der Hybridmembran wird ein hoher transmembraner Fluss ermöglicht.

10

Das Material des Substrates ist ausgewählt aus gewebten oder ungewebten Polymer- oder Naturfasern. Gewebte Polymer- bzw. Naturfasern können z. B. Gewebe sein. Ungewebte Polymer- bzw. Naturfasern können z. B. Gewirke, Vliese oder Filze sein. Besonders bevorzugt ist das Material des flexiblen Substrates ein Vlies aus Polymerfasern bzw. ein Vlies, welches Polymerfasern aufweist. Durch Verwendung eines Vlieses, vorzugsweise eines sehr dünnen und homogenen Vliesmaterials, wird ein gleichmäßiger transmembraner Fluss erzielt. Vliese haben außerdem den Vorteil, dass sie eine deutlich höhere Porosität aufweisen als vergleichbare Gewebe.

Der Verbundwerkstoff weist vorzugsweise ein Substrat auf, welches eine Dicke von 10 bis 200  $\mu\text{m}$  aufweist. Es kann besonders vorteilhaft sein, wenn der Verbundwerkstoff ein Substrat aufweist, welches eine Dicke von 30 bis 100  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 25 bis 50  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 30 bis 40  $\mu\text{m}$  aufweist. Auch durch die geringe Dicke des eingesetzten Substrates wird erreicht, dass der transmembrane Fluss durch den Verbundwerkstoff und somit durch die Membran größer ist als bei herkömmlichen Membranen.

Die Polymerfasern sind bevorzugt ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylaten, Polytetrafluorethylen, Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat und/oder Polyolefinen, wie z. B. Polypropylen, Polyethylen oder Mischungen dieser Polymere. Aber auch alle anderen bekannten Polymerfasern und viele Naturfasern, wie z. B. Flachsfasern, Baumwolle oder Hanffasern sind denkbar. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Membran Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100  $^{\circ}\text{C}$  und eine

Schmelztemperatur von größer 110 °C aufweisen. Bei Polymerfasern mit niedrigeren Temperaturgrenzen verkleinern sich auch die Anwendungsgebiete. Bevorzugte Membranen sind bis zu einer Temperatur von bis zu 150 °C, vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 120 bis 150 °C und ganz besonders bevorzugt bis zu einer Temperatur von 121 °C einsetzbar. Es  
5 kann vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern des Substrates des Verbundwerkstoffes einen Durchmesser von 1 bis 25 µm, vorzugsweise von 2 bis 15 µm aufweisen. Sind die Polymerfasern deutlich dicker als die genannten Bereiche, leidet die Flexibilität des Substrates und damit auch die der Membran.

- 10 Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter Polymerfasern auch Fasern von Polymeren verstanden, die durch eine thermische Behandlung chemisch oder strukturell teilweise verändert wurden, wie z. B. teilweise karbonisierte Polymerfasern.

Die auf und in dem Substrat befindliche keramische Beschichtung weist bevorzugt ein Oxid, der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ti und/oder Y, auf. Besonders bevorzugt weist die auf und in dem  
15 Substrat befindliche Beschichtung ein Oxid der Metalle Al, Zr, Ti und/oder Si, als anorganische Komponente auf.

Vorzugsweise liegt in der Beschichtung zumindest eine anorganische Komponente in einer  
20 Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 251 bis 10000 nm vor. Es kann vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Membran eine Beschichtung aufweist, die zumindest zwei Korngrößenfraktionen zumindest einer anorganischen Komponente aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn die Beschichtung zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest zwei anorganischen Komponenten  
25 aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von 1 : 1 bis 1 : 10000, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 100 betragen. Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01 : 1 bis 1 : 0,01 betragen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die keramische Beschichtung bzw. die anorganischen  
30 Komponenten, die die Beschichtung des Verbundwerkstoffes ausmachen über Haftvermittler an das Substrat, insbesondere die Polymerfasern gebunden sind. Typische Haftvermittler sind organofunktionelle Silane, wie sie beispielsweise von der Fa. Degussa unter dem



Handelsnamen „Dynasilan“ angeboten werden, aber auch reine Oxide wie  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3$  können für einige Fasermaterialien geeignete Haftvermittler sein. Je nach Herstellungsbedingungen und verwendetem Haftvermittler können die Haftvermittler in der erfindungsgemäßen Membran noch nachweisbar vorhanden sein.

5

Es kann vorteilhaft sein, wenn das Vlies oder Gewebe zuerst mit einem Haftvermittler vorbeschichtet wurde. Entsprechend weist dann eine solche Membran im Innern ein Vlies, vorzugsweise ein Polymervlies auf, dessen Fasern mit einer dünnen Schicht eines Haftvermittlers (wie, z. B. einem Metalloxid oder einer Organosilanverbindung) ausgestattet sind. Im und auf dem polymeren, vorbeschichteten Träger befindet sich das poröse Keramikmaterial.

Die erfindungsgemäße Hybridmembran kann als Trennschicht eine gasdichte Polymerschicht aufweisen. Unter gasdicht wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass ein Gas durch die Trennschicht nicht in laminarer Strömung hindurchtreten kann. Vielmehr findet die Trennung z. B. von Gasgemischen an der Trennschicht dadurch statt, dass die Gase des zu trennenden Gasgemisches mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Membran hindurch diffundieren bzw. transportiert werden.

Die gasdichte Polymerschicht kann z. B. aus Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Polyimid, Polyamid, Polyurethan, Polyester, Polyether oder Co- bzw. Blockcopolymeren dieser Polymere oder Celluloseacetat oder einem Polymergemisch, welches zumindest eine der genannten Verbindungen aufweist, bestehen oder diese Verbindungen oder Modifikationen dieser Verbindungen aufweisen. Darüber hinaus können die polymeren Ausgangsstoffe zur Bildung der gasdichten Schichten vernetzbare, insbesondere UV- oder thermisch vernetzbare Gruppen enthalten. Ebenso ist es möglich, dass die gasdichten Polymerschichten anorganische Zuschlagstoffe wie Zeolithe, Polysäuren, Zeolithe wie ZSM-5, Mordenit oder Zeolith-Y, aber auch Metallsalze aufweisen, die die Trenneigenschaften der Polymerschicht in gewünschter Weise, beispielsweise durch Erhöhung der Sorption von bevorzugten Verbindungen (Hydrophile bei Polysäuren, Mordenit, Zeolith-Y und Metallsalzen oder Hydrophobe beim ZSM-5-Zeolithen) beeinflussen. Der Anteil an anorganischen Zuschlagstoffen in den gasdichten Polymerschichten beträgt vorzugsweise weniger als 20

Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Hybridmembranen weisen vorzugsweise eine Polymerschicht mit einer  
5 Dicke von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,2 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Bevorzugte gasdichte Polymerschichten weisen Schichtdicken von weniger als 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,1 bis 3,75  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 2,75  $\mu\text{m}$  auf.

Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Zugfestigkeit von  
10 mindestens 1 N/cm, vorzugsweise von 3 N/cm und ganz besonders bevorzugt von größer 6 N/cm aufweisen. Die erfindungsgemäßen Membranen sind vorzugsweise flexibel und lassen sich vorzugsweise ohne Beschädigung bis auf jeden Radius bis herab zu 100 m, vorzugsweise bis herab zu 50 mm und ganz besonders bevorzugt bis herab zu 2 mm biegen. Die gute Biegebarkeit der erfindungsgemäßen Membran hat den Vorteil, dass beim Einsatz in der  
15 Filtration, Pervaporation oder Gastrennung plötzliche Druckschwankungen durch die Membran problemlos vertragen werden können, ohne dass die Membran beschädigt wird.

Die erfindungsgemäße Hybridmembran wird vorzugsweise mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht herstellt,  
20 wobei die Membran einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff und polymeres Material aufweist, die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird und der Verbundwerkstoff auf einem stoffdurchlässigen Träger, der gewebte oder ungewebte Polymerfasern aufweist, basiert, auf dem und in dem anorganische Komponenten vorhanden sind, welches sich dadurch auszeichnet, dass eine ein organisches Polymer aufweisende Schicht  
25 auf den Verbundwerkstoff aufgebracht wird. Dies kann z. B. dadurch erfolgen, dass eine Lösung eines organischen Polymers auf den anorganischen Verbundwerkstoff aufgebracht und eine Polymerschicht auf dem Verbundwerkstoff gebildet wird. Des weiteren ist es auch möglich Polymerschichten die durch Grenzflächenpolykondensation entstanden sind oder auf Fluidoberflächen hergestellte dünne Polymerschichten auf den Verbundwerkstoff aufzubringen.  
30 Dies kann so durchgeführt werden, dass man aus dem Fluid, beziehungsweise der unteren Phase bei der Grenzflächenpolykondensation, heraus den zu beschichtenden Verbundwerkstoff durch die Polymerschicht führt, so dass diese auf der Oberseite anhaftet. Nach der Trocknung

kann die beschichtete Membran dann aufgewickelt werden.

Die Durchführung des Verfahrens kann auf verschiedene Arten erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Durchführung des Verfahrens in den nach dem Stand der Technik bekannten Anlagen und Vorrichtungen zur Herstellung von Polymermembranen mit dem Unterschied, dass anstelle der polymeren Trägermembran der stoffdurchlässige Verbundwerkstoff eingesetzt wird. Dieser Verbundwerkstoff ist vorzugsweise so beschaffen, dass die Poren, Maschen bzw. Öffnungen weniger als 2 µm im Durchmesser betragen. Besonders bevorzugt ist der Verbundwerkstoff flexibel und weist in Maschinenrichtung eine entsprechend gute Zugfestigkeit, vorzugsweise eine Zugfestigkeit von mindestens 1 N/cm, besonders bevorzugt von mindestens 3 N/cm auf. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff in Maschinenrichtung eine Zugfestigkeit von mindestens 6 N/cm auf, insbesondere bei der Verwendung von Polymerfaservliesen als Substrat des Verbundwerkstoffes.

Durch die Verwendung von Verbundwerkstoffen mit einer hohen Zugfestigkeit wird erreicht, dass auch die Hybridmembran eine ähnlich hohe Zugfestigkeit wie der Verbundwerkstoff aufweist.

Als Verbundwerkstoffe werden vorzugsweise Membranen, insbesondere Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt, die z. B. durch das nachfolgend beschriebene Verfahren erhältlich sind. Diese Membranen sind erhältlich durch ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat in und auf diesem Substrat mit einer Beschichtung versehen wird, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus Vliesen von Polymer- oder Naturfasern, wobei die Vliese vorzugsweise eine Porosität von größer 50 % aufweisen und die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist, die auf das Substrat durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest, ein Oxid, der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ti und/oder Y und ein Sol aufweist, auf das Substrat und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die Suspension auf und im Substrat verfestigt wird, aufgebracht wird. Die Suspension kann weitere anorganische Komponenten aufweisen, insbesondere solche, wie sie oben bereits als anorganische Komponenten beschrieben wurden.

Die Suspension kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf und in das Substrat gebracht werden.

Das Material des Substrates ist vorzugsweise ausgewählt aus Vliesen von Polymerfasern mit  
5 einer Dicke von 10 bis 200  $\mu\text{m}$ . Es kann besonders vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Membran ein Substrat aufweist, welches eine Dicke von 30 bis 100  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 25 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweist.

Die Polymerfasern sind bevorzugt ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyamiden, Polyimiden,  
10 Polyacrylaten, Polytetrafluorethylen, Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat und/oder Polyolefinen. Aber auch alle anderen bekannten Polymerfasern und viele Naturfasern sind einsetzbar. Bevorzugt weist die Membran Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100 °C und eine Schmelztemperatur von größer 110 °C aufweisen. Bei Polymerfasern mit niedrigeren Temperaturgrenzen verkleinern sich auch die  
15 Anwendungsgebiete. Diese Membranen sind bis zu einer Temperatur von bis zu 150 °C, vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 120 bis 150 °C und ganz besonders bevorzugt bis zu einer Temperatur von 121 °C einsetzbar. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern einen Durchmesser von 1 bis 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 2 bis 15  $\mu\text{m}$  aufweisen. Sind die Polymerfasern deutlich dicker als die genannten Bereiche, leidet die Flexibilität des Substrates  
20 und damit auch die der Membran.

Die zur Herstellung der Beschichtung verwendete Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente aufweist, weist vorzugsweise zumindest ein anorganisches Oxid des Aluminiums, Titans, Siliziums und/oder Zirkoniums und zumindest ein Sol, zumindest ein  
25 Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole auf, und wird durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt.

Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, vorzugsweise zumindest  
30 einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung erhalten. Als zu hydrolysierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat, eine

Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung, besonders bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung hydrolisiert. Als Metallalkoholatverbindung oder Halbmetallalkoholatverbindung wird vorzugsweise eine Alkoholatverbindung der Elemente Zr, Al, Si, Ti, Sn, und Y oder zumindest ein Metallnitrat, Metallcarbonat oder Metallhalogenid ausgewählt aus den Metallsalzen der Elemente Zr, Al, Ti, Si, Sn, und Y als Metallverbindung hydrolisiert. Die Hydrolyse erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Wasser, Wasserdampf, Eis, oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen.

10 In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen partikuläre Sole hergestellt. Diese partikulären Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen partikulär vorliegen. Die partikulären Sole können wie oben oder wie in WO 99/15262 beschrieben hergestellt werden. Diese Sole weisen üblicherweise einen sehr hohen Wassergehalt auf, der bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60 %igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer 20 Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden. Die so hergestellten partikulären Sole können anschließend zur Herstellung von Suspensionen eingesetzt werden, wobei die Herstellung von Suspensionen zum Aufbringen auf Naturfaservliesen bzw. mit polymeren Sol vorbehandelten Polymerfaservliesen bevorzugt ist.

25

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen polymere Sole hergestellt. Diese polymeren Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen polymer (also kettenförmig über einen größeren Raum vernetzt) vorliegen. Die 30 polymeren Sole weisen üblicherweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise sehr viel weniger als 20 Gew.-% an Wasser und/oder wässriger Säure auf. Um auf den bevorzugten Anteil von Wasser und/oder wässriger Säure zu kommen wird die Hydrolyse vorzugsweise so

durchgeführt, dass die zu hydrolisierende Verbindung mit dem 0,5 bis 10-fachen Molverhältnis und bevorzugt mit dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, hydrolisiert wird. Eine bis zu 10-fache Menge an Wasser kann bei sehr langsam hydrolisierenden Verbindungen wie z. B. beim  
5 Tetraethoxysilan eingesetzt werden. Sehr schnell hydrolisierende Verbindungen wie das Zirkontetraethylat können unter diesen Bedingungen durchaus schon partikuläre Sole bilden, weshalb zur Hydrolyse solcher Verbindungen bevorzugt die 0,5-fache Menge an Wasser eingesetzt wird. Eine Hydrolyse mit weniger als der bevorzugten Menge an Wasser, Wasserdampf, oder Eis führt ebenfalls zu guten Ergebnissen. Wobei ein Unterschreiten der  
10 bevorzugten Menge von einem halben Molverhältnis um mehr als 50 % möglich aber nicht sehr sinnvoll ist, da beim Unterschreiten dieses Wertes die Hydrolyse nicht mehr vollständig ist und Beschichtungen auf Basis solcher Sole nicht sehr stabil sind.

Zur Herstellung dieser polymeren Sole mit dem gewünschten sehr geringen Anteil an Wasser  
15 und/oder Säure im Sol kann es vorteilhaft sein, wenn die zu hydrolisierende Verbindung in einem organischen Lösemittel, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat und oder Mischungen dieser Verbindungen, gelöst wird bevor die eigentliche Hydrolyse vorgenommen wird. Ein so hergestelltes Sol kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension oder als Haftvermittler in einem Vorbehandlungsschritt  
20 eingesetzt werden.

Sowohl die partikulären Sole als auch die polymeren Sole können als Sol in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Suspension eingesetzt werden. Neben den Solen, die wie gerade beschrieben erhältlich sind, können prinzipiell auch handelsübliche Sole,  
25 wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol eingesetzt werden. Das Verfahren der Herstellung von Membranen durch Aufbringen und Verfestigen einer Suspension auf einen Träger an und für sich ist aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Membran übertragen. Der Prozess, der in WO 99/15262 beschrieben wird, ist in dieser Form insbesondere nicht ohne Abstriche auf polymere  
30 Vliesmaterialien übertragbar, da die dort beschriebenen sehr wasserhaltigen Solsysteme, häufig keine durchgängige Benetzung der üblicherweise hydrophoben Polymervliese in der Tiefe ermöglichen, da die sehr wasserhaltigen Solsysteme die meisten Polymervliese nicht oder nur

schlecht benetzen. Es wurde festgestellt, dass selbst kleinste unbenetzte Stellen im Vliesmaterial dazu führen können, dass Membranen erhalten werden, die Fehler aufweisen und damit unbrauchbar sind.

- 5 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass ein Solsystem bzw. eine Suspension, welches bzw. welche im Benetzungsverhalten den Polymeren angepasst wurde, die Vliesmaterialien vollständig durchtränkt und somit fehlerfreie Beschichtungen erhältlich sind. Bevorzugt erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deshalb eine Anpassung des Benetzungsverhaltens des Sols bzw. der Suspension. Diese Anpassung erfolgt vorzugsweise
- 10 durch die Herstellung von polymeren Solen bzw. Suspensionen aus polymeren Solen wobei diese Sole einen oder mehrere Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Propanol oder Mischungen, die einen oder mehrere Alkohole sowie vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe aufweisen, umfassen. Es sind aber auch andere Lösemittelgemische denkbar, die dem Sol bzw. der Suspension zugegeben werden können, um diese im Vernetzungsverhalten an
- 15 das verwendete Substrat anzupassen.

Es wurde festgestellt, dass die grundlegende Änderung des Solsystems und der daraus resultierenden Suspension zu einer deutlichen Verbesserung der Haftungseigenschaften der keramischen Komponenten auf dem und in einem polymeren Vliesmaterial führt. Solche guten

20 Haftfestigkeiten sind mit partikulären Solsystemen normalerweise nicht erhältlich. Vorzugsweise werden deshalb Substrate, die Polymerfasern aufweisen, mittels Suspensionen beschichtet, die auf polymeren Solen basieren oder in einem vorgeschalteten Schritt durch Behandlung mit einem polymeren Sol mit einem Haftvermittler ausgerüstet wurden.

- 25 Es kann vorteilhaft sein, wenn zur Herstellung der Suspension als anorganische Komponente, zumindest ein Oxid, ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Y, Zr, Al, Si, Sn, und Ti, in einem Sol suspendiert wird. Vorzugsweise wird eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkonoxid und/oder Siliziumdioxid, suspendiert. Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten
- 30 Komponente das 0,1 bis 500-fache, besonders bevorzugt das 1 bis 50-fache und ganz besonders bevorzugt das 5 bis 25-fache des eingesetzten Sols.

Es kann vorteilhaft sein, wenn zumindest eine anorganische Komponente, welche eine mittlere Korngröße von 1 bis 10000 nm, vorzugsweise von 1 bis 10 nm, 10 bis 100 nm, 100 bis 1000 nm oder 1000 bis 10000 nm, besonders bevorzugt von 250 bis 1750 nm und ganz besonders bevorzugt von 300 bis 1250 nm aufweist, in zumindest einem Sol suspendiert wird. Durch die  
5 Verwendung von anorganischen Komponenten, die eine mittlere Korngröße von 250 bis 1250 nm aufweisen, wird eine besonders gut geeignete Biegsamkeit und Porosität der Membran erreicht.

Zur Verbesserung der Haftung der anorganischen Komponenten an Polymerfasern als Substrat  
10 kann es vorteilhaft sein, den eingesetzten Suspensionen Haftvermittler, wie z. B. organofunktionelle Silane oder auch reine Oxide wie  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3$  beizufügen. Wobei das Beifügen der Haftvermittler insbesondere zu Suspensionen auf Basis von polymeren Solen bevorzugt ist. Als Haftvermittler sind insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus den Octylsilanen, den fluorierten Octylsilanen, den Vinylsilanen, den aminfunktionalisierten  
15 Silanen und/oder den Glycidyl-funktionalisierten Silanen, wie z. B. die Dynasilane der Fa. Degussa einsetzbar. Besonders bevorzugte Haftvermittler für Polytetrafluorethylen (PTFE) sind z. B. Fluorierte Octylsilane, für Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind es Vinyl-, Methyl- und Octylsilane, wobei eine ausschließliche Verwendung von Methylsilanen nicht optimal ist, für Polyamide und Polyamine sind es Aminfunktionelle Silane, für Polyacrylate  
20 und Polyester sind es Glycidyl-funktionalisierte Silane und für Polyacrylnitril kann man auch Glycidylfunktionalisierte Silane einsetzen. Auch andere Haftvermittler sind einsetzbar, die aber auf die jeweiligen Polymere abgestimmt sein müssen. Der in WO 99/15262 beschriebene Zusatz von Methyltriethoxysilan zum Solsystem bei der Beschichtung von polymeren Trägermaterialien ist eine vergleichsweise schlechte Lösung des Problems der Haftfestigkeit  
25 von Keramik auf Polymerfasern. Zudem ist die Trocknungsdauer von 30 bis 120 min bei 60 bis 100 °C bei den beschriebenen Solsystemen nicht ausreichend um hydrolysebeständige keramische Materialien zu erhalten. Das heißt diese Materialien werden sich bei längerer Lagerung in wasserhaltigen Medien auflösen bzw. sie werden beschädigt werden. Andererseits würde die in WO 99/15262 beschriebene Temperaturbehandlung von über 350 °C zu einem  
30 Verbrennen des hier verwendeten Polymervlieses und damit zur Zerstörung der Membran führen. Die Haftvermittler müssen also so ausgewählt werden, dass die Verfestigungstemperatur unterhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des Polymeren und



unterhalb dessen Zersetzungstemperatur liegt. Bevorzugt weisen erfindungsgemäße Suspensionen deutlich weniger als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Verbindungen auf, die als Haftvermittler fungieren können. Ein optimaler Anteil an Haftvermittler ergibt sich aus der Beschichtung der Fasern und/oder Partikel mit einer monomolekularen Lage des Haftvermittlers. Die hierzu benötigte Menge an Haftvermittler in Gramm kann durch Multiplizieren der Menge der eingesetzten Oxide, beziehungsweise der Fasern (in g) mit der spezifischen Oberfläche der Materialien (in  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) und anschließendes Dividieren durch den spezifischen Platzbedarf der Haftvermittler (in  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) erhalten werden, wobei der spezifische Platzbedarf häufig in der Größenordnung von 300 bis 400  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  liegt.

10

Die folgende Tabelle enthält einen beispielhaften Überblick über einsetzbare Haftvermittler auf Basis von organofunktionellen Si-Verbindungen für typische als Vliesmaterial verwendete Polymere.

Polymer	Organofunktionstyp	Haftvermittler
PAN	Glycidyl	GLYMO
	Methacryl	MEMO
PA	Amino	AMEO, DAMO
PET	Methacryl	MEMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	Amino	AMEO, AMMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, Silfin
	Methacryl	MEMO

15 Mit:

AMEO = 3-Aminopropyltriethoxysilan

DAMO = 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan

GLYMO = 3-Glycidyloxytrimethoxysilan

MEMO = 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan

20 Silfin = Vinylsilan + Initiator + Katalysator

VTEO = Vinyltriethoxysilan

VTMO = Vinyltrimethoxysilan

VTMOEO = Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen werden durch Verfestigen der Suspension in und auf dem Substrat auf das Substrat aufgebracht. Erfindungsgemäß kann die auf und im Substrat vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C verfestigt werden. Da bei der Verwendung polymerer Substratmaterialien die maximal Temperatur durch das Substrat vorgegeben wird, ist diese entsprechend anzupassen. So wird je nach Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens die auf und im Substrat vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 100 bis 350 °C und ganz besonders bevorzugt durch Erwärmen auf 110 bis 280 °C verfestigt. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen für 1 Sekunde bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 100 bis 350 °C erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen der Suspension zum Verfestigen auf eine Temperatur von 110 bis 300 °C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 110 bis 280 °C und vorzugsweise für 0,5 bis 10 Min.

Bei der Verfestigung der Membran kann es je nach gewählter Temperaturhöhe bei einigen Polymermaterialien unter dem Temperatureinfluss zu Veränderungen in der chemischen Struktur kommen, so dass anschließend die Polymere nicht mehr in ihrem Ausgangszustand bzw. -modifikation vorliegen. So kann es zu einer teilweisen Karbonisierung von Polyimiden oder zur Bildung sogenannter Leiterpolymere bei Polyacrylnitril mit nachfolgender teilweiser Karbonisierung kommen. Diese Effekte führen immer zu einer Veränderung der Eigenschaften der Trägerwerkstoffe. Dies kann je nach Anwendung auch speziell beabsichtigt werden, da dadurch beispielsweise die Lösemittel-, Säure- und Laugebeständigkeit erhöht werden kann. Der Grad der Umwandlung kann dabei über Temperatur und Zeit beeinflusst werden.

Das erfindungsgemäße Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder durch andere Erwärmungsmethoden nach dem Stand der Technik erfolgen.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die oben genannten Haftvermittler in einem vorgeschalteten Schritt auf das Substrat, insbesondere das Polymervlies aufgebracht. Hierzu werden die in einem geeigneten Lösemittel, wie z. B. Ethanol gelöst. Diese Lösung kann auch noch eine geringe Menge an Wasser, vorzugsweise die 0,5 bis 10-fache Menge bezogen auf die molare Menge der hydrolysierbaren Gruppe, und kleine Mengen einer Säure, wie z. B. HCl oder HNO<sub>3</sub>, als Katalysator für die Hydrolyse und

Kondensation der Si-OR-Gruppen enthalten. Durch die bekannten Techniken, wie z. B. Aufsprühen, Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen wird diese Lösung auf das Substrat aufgebracht und der Haftvermittler durch eine Temperaturbehandlung bei 50 bis maximal 350 °C auf dem Substrat  
5 fixiert. Erst nach dem Aufbringen des Haftvermittlers erfolgt bei dieser Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens das Aufbringen und Verfestigen der Suspension.

In einer anderen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden haftvermittelnde Schichten in einem Vorbehandlungsschritt, bei dem ein polymeres Sol,  
10 aufgebracht und verfestigt wird, aufgebracht. Das Aufbringen und Verfestigen des polymeren Sols erfolgt vorzugsweise auf dieselbe Weise wie das Aufbringen und Verfestigen der Suspensionen. Durch das Aufbringen dieser polymeren Sole werden die Substrate, insbesondere die Polymervliese mit einem Oxid von Al, Ti, Zr oder Si als Haftvermittler ausgerüstet, wodurch das Substrat hydrophil ausgestattet wird. So ausgerüstete Substrate  
15 können dann nach dem in WO 99/15262 beschriebenen Stand der Technik bzw. wie oben beschrieben mit einer porösen Beschichtung ausgerüstet werden, wobei durch die Vorbehandlung eine deutlich bessere Haftung der Beschichtung, insbesondere auf Polymervliesen beobachtet werden kann.

20 Ein typisches polymeres Sol für eine Vorbehandlung stellt etwa eine 2 bis 10 Gew.-% alkoholische Lösung eines Metallalkoholats (wie z. B. Titanethylat oder Zirkoniumpropylat) dar, das noch zusätzlich 0,5 bis 10 mol-Anteile Wasser sowie geringe Mengen einer Säure als Katalysator enthalten kann. Nach Aufbringen eines solchen Sols auf das Substrat werden die Substrate, vorzugsweise Polymervliese bei einer Temperatur von maximal 350 °C behandelt.  
25 Dabei entsteht ein dichter Film aus einem Metalloxid um die Substratfasern herum, wodurch eine Infiltration des Substrates mit einer Suspension bzw. einem Schlicker auf Basis eines kommerziellen Zirkonnitratsols oder Silicasols ohne Benetzungsschwierigkeiten möglich ist.

Da polymere Sole eher dichte Filme bilden als partikuläre und die partikulären Sole zudem  
30 immer größere Mengen an Wasser im Porengefüge der Zwischenkornvolumina besitzen, ist es einfacher polymere Sole zu trocknen als partikulärer Sole. Trotzdem müssen die Membranen bei Temperaturen von über 150 °C getrocknet werden, damit das keramische Material eine

genügend gute Haftfestigkeit auf dem Träger erhält. Besonders gute Haftfestigkeiten lassen sich bei einer Temperatur von mindesten 200 °C und ganz besonders gute Festigkeiten bei einer Temperatur von mindestens 250 °C erzielen. Allerdings sind hierfür dann entsprechend temperaturstabile Polymere zwingend erforderlich, wie etwa Polyethylenterephthalat (PET),  
5 Polyacrylnitril (PAN), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyamid (PA). Ist der Träger nicht genügend temperaturstabil, so kann durch eine Vortrocknung bei geringeren Temperatur (bis 100 °C) zunächst eine Vorverfestigung der Membran erfolgen. Bei der Nachverfestigung bei erhöhter Temperatur wirkt dann die Keramikschicht als Stütze für den Support, so dass es nicht mehr zu einem Wegschmelzen des  
10 Substrates kommen kann. Diese Verfahrensparameter gelten nicht nur für das Aufbringen und Verfestigen eines polymeren Sols z. B. als Haftvermittler sondern auch für das Aufbringen und Verfestigen von Suspensionen auf Basis von polymeren Solen.

Durch beide Ausführungsarten des Aufbringens eines Haftvermittlers vor dem eigentlichen  
15 Aufbringen der Suspension kann das Haftverhalten der Substrate insbesondere gegenüber wässrigen, partikulären Solen verbessert werden, weshalb insbesondere so vorbehandelte Substrate mit Suspensionen auf Basis von handelsüblichen Solen, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol erfindungsgemäß beschichtet werden können. Diese Vorgehensweise des Aufbringens eines Haftvermittlers bedeutet aber auch, dass das Herstellverfahren der  
20 erfindungsgemäßen Membran um einen Zwischen- bzw. Vorbehandlungsschritt erweitert werden muss. Dies ist machbar allerdings auch aufwendiger als die Verwendung von angepassten Solen denen Haftvermittler beigegeben wurden, hat aber auch den Vorteil, dass auch beim Einsatz von Suspensionen auf Basis von handelsüblichen Solen bessere Ergebnisse erzielt werden.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z. B. so durchgeführt werden, dass das Substrat von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min. bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche die  
30 Suspension auf und in den Support bringt, wie z. B. eine Walze und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Support durch Erwärmen ermöglicht, wie z. B. eine elektrisch beheizter Ofen, durchläuft und die so hergestellte

Membran auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, die erfindungsgemäße Membran im Durchlaufverfahren herzustellen. Auch die Vorbehandlungsschritte können im Durchlaufverfahren unter Beibehaltung der genannten Parameter durchgeführt werden.

5

Als Verbundwerkstoff werden vorzugsweise solche Werkstoffe oder Membrane eingesetzt, die mittlere Porenweiten von kleiner 1  $\mu\text{m}$ , besonders kleiner 500 nm und ganz besonders bevorzugt kleiner 100 nm aufweisen.

- 10 Die Begrenzung auf eine möglichst geringe Porenweite bei den verwendeten Verbundwerkstoffen ist vorteilhaft, da zu große Poren die Polymerlösung zu weit in die Membrane saugen würden, was zu einem unnötig großen Flusswiderstand bei der fertigen Membrane führt. Zu kleine Poren können aber auch einen nachteiligen Effekt haben, da in einigen Fällen die Haftung der Polymerschicht dadurch zu gering wird und es während der
- 15 Anwendung zu einer Delaminierung und somit zur vollständigen Zerstörung der Membrane kommt. Aus diesem Grund weisen die vorzugsweise verwendeten Verbundwerkstoffe eine Porenweite von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 100 nm auf.

- 20 Wie bereits beschrieben kann die Beschichtung des Verbundwerkstoffes mit einer Lösung gemäß einer bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens, die zumindest ein Polymer aufweist, erfolgen. Zur Herstellung der Hybridmembranen kann die Beschichtung des Verbundwerkstoffes mit einer Lösung nach dem Stand der Technik durch Rakelbeschichtung, Sprühen, Aufwalzen, Drucken oder durch Dip-Coating Techniken
- 25 erfolgen. Die Auftragdicke der Polymerlösung beträgt vorzugsweise kleiner 300  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt kleiner 200  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt kleiner 100  $\mu\text{m}$ . Die Auftragungsdicke kann z. B. durch sogenannte Recoatingsysteme beeinflusst werden.

- Die Bildung der Polymerschicht erfolgt durch Entfernen des Lösungsmittels bei einer
- 30 Temperaturen von 50 bis 350  $^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 125  $^{\circ}\text{C}$ , von 126 bis 250  $^{\circ}\text{C}$  oder von 251 bis 350  $^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 80 bis 160  $^{\circ}\text{C}$  gebildet. Als Polymerlösung wird vorzugsweise eine Lösung von

Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Polyamid, Polyimid, Polyether, Polyurethan, Polyester oder Co- bzw. Blockcopolymere dieser Polymere oder Celluloseacetat oder einem Polymergemisch, welches zumindest eine der genannten Verbindungen aufweist, oder diese Verbindungen oder Modifikationen dieser Verbindungen aufweisen, eingesetzt. Als Lösungsmittel eignen sich die bekannten Lösungsmittel, die in der Lage sind die genannten Polymeren zu lösen, wie z. B. Toluol, Benzin-Fractionen, THF, Alkohole aber auch Wasser und andere bekannte Lösungsmittel. Die eingesetzten, zumindest ein Polymer aufweisenden Lösungen weisen vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% an Polymeren bzw. Celluloseacetat auf. Zusätzlich zu den Polymeren kann es vorteilhaft sein, wenn die Polymerlösung Verbindungen oder Komponenten aufweist, die eine Vernetzung der Polymeren während der Film- bzw. Schichtbildung aber auch nach der Schichtbildung ermöglichen. Als Vernetzer bzw. Vernetzersysteme können die bekannten für die Vernetzung der genannten Polymeren geeigneten Vernetzer bzw. Vernetzersysteme eingesetzt werden. Typische Vernetzer sind z. B. Verbindungen wie z. B. Peroxide oder Epoxid-Gruppen oder Diisocyanat-Gruppen aufweisende Verbindungen.

Das Polymer bzw. der Polymerwerkstoff, das bzw. der für die Bildung der Polymerschicht eingesetzt wird, kann unter anderem durch die genannten Temperaturbehandlungen aber auch durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung chemisch verändert werden. Eine solche chemische Veränderung kann z. B. eine Vernetzungsreaktion oder eine teilweise Pyrolyse unter Vernetzung des Polymers sein. Diese nachfolgende Veränderung des Polymers führt dazu, dass die Polymerschicht in den meisten Lösungsmitteln unlöslich wird. Eine nachfolgende Vernetzungsreaktion als chemische Veränderung kann auch durch eine Bestrahlung mit Elektronen oder anderen Strahlungen initiiert werden, so z. B. durch eine UV-Bestrahlung, wenn die Ausgangspolymerschichten UV-vernetzbare Gruppen enthalten oder durch Niedrigenergieelektronenstrahlen.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Beschichtung des Verbundwerkstoffes mit einer Polymerschicht, die mittels Grenzflächenpolykondensation oder auf einer Fluidoberfläche erzeugt wurde, zur Herstellung einer Hybridmembran auf die Art, dass ein Verbundwerkstoff aus dem Fluid, beziehungsweise aus der unteren Phase bei der Grenzflächenpolykondensation, herausgeführt wird, wobei der Film

des Polymers auf der Oberfläche des Verbundwerkstoffes haftet. Die Hybridmembran wird anschließend getrocknet und aufgerollt. Je nachdem welcher Träger verwendet wird, muss dieser Vorgang einmal oder mehrmals wiederholt werden. In einer besonderen Ausführungsform kann der Verbundwerkstoff auch von oben her an den Polymerfilm vorbeigeführt werden, man erhält dann aber häufig etwas dickere Filme.

Die Polymerfilme auf einer Fluidoberfläche können z. B. dadurch erzeugt werden, dass das Polymer der selektiv wirkenden Schicht der Hybridmembrane in einem nicht wasserlöslichen Lösemittel in einer Konzentration von 0,1 bis 5% gelöst wird und diese Lösung auf eine Wasseroberfläche aufgegeben wird. Nach Verdunstung des Lösemittels erhält man einen sehr dünnen gasdichten Film, der auf der Wasseroberfläche schwimmt und nun nach dem oben beschriebenen Verfahren auf die Membran aufgetragen werden kann.

Die Erzeugung von Polymerfilmen durch Grenzflächenkondensation erfolgt nach dem Stand der Technik. Üblicherweise werden dabei die beiden zu kondensierenden Komponenten in zwei nicht miteinander mischbaren Lösemitteln in einem Gefäß vorlegt, so dass sich an der Grenzfläche dieser beiden Lösemittel der Polymerfilm bildet und auch immer neu bildet, sobald man einen Teil des Films entfernt.

Anwendung finden die erfindungsgemäßen Hybridmembranen in vielen Bereichen. Aufgrund der Möglichkeit die selektive Schicht auf eine Trennaufgabe Maßzuschneiden, ergeben sich Vorteile in der Gaspermeation, der Pervaporation, der Nanofiltration und der Ultrafiltration. Ebenso sind Anwendungen als Membranreaktor, auch bei höheren Temperaturen, gut vorstellbar.

25

Die erfindungsgemäßen Hybridmembranen können deshalb z.B. als Membran in druckgetriebenen Membranprozessen, in der Nanofiltration, in der Umkehrosmose oder in der Ultrafiltration verwendet werden.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Hybridmembrane als Membran in der Pervaporation bzw. in der Dampfpermeation sowie als Membran in einem Membranreaktor eingesetzt werden.

Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Hybridmembran, insbesondere einer Hybridmembran, die eine gasdichte Trennschicht aufweist, als Membran in der Gastrennung ist ebenso möglich.

- 5 Die Vorteile der erfindungsgemäßen Hybridmembranen liegen vor allem in der größeren Beständigkeit der Membranen bei hohen Drucken, bei hohen Temperaturen oder in Lösungsmitteln und Säuren und Basen. Die größere Beständigkeit bei hohen Drucken wird bei der Gasseparation ausgenutzt, da die erfindungsgemäßen Hybridmembranen stabiler sind und bei Drucken von bis zu 40 bar nicht kompaktieren. In der Pervaporation und der  
10 Dampfpermeation werden die besseren Beständigkeiten gegenüber verschiedensten organischen Lösungsmitteln sowie die verbesserte Temperaturbeständigkeit ausgenutzt. Bei den Filtrationsanwendungen nutzt man ebenfalls die deutlich bessere Druckbeständigkeit aus, da bei Drucken von 20 bis 100 bar in Nanofiltrationsanwendungen die meisten Polymermembranen stark kompaktieren und daher die Flüsse durch die Membran deutlich  
15 geringer sind als diese allein von der selektiven Trennschicht her wären.

Durch die trotz des keramischen Trägers noch vorhandene Flexibilität der erfindungsgemäßen Hybridmembran und ihrer geringen Dicke ist diese auch Anwendungen zugänglich, die bis jetzt nur den weichen bzw. flexiblen Polymermembranen bzw. Polymermembranen mit  
20 anorganischen Füllstoffen zugänglich waren.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Hybridmembranen sowie das Verfahren zur Herstellung solcher Hybridmembranen näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

25

#### **Beispiel 1a: Herstellung einer S100PAN als Verbundwerkstoff**

Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für mehr als 4 Stunden weiter gerührt wurde, werden  
30 dann 300 g des Aluminiumoxids AlCoA CT3000 suspendiert. Dieser Schlicker wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.



Ein PAN-Vlies (Viledon 1773, Firma Freudenberg) mit einer Dicke von etwa 100 µm und einem Flächengewicht von 22 g/m<sup>2</sup> wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T = 250 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Bei diesem Aufwalzverfahren wird der Schlicker mit einer Walze, die sich gegenläufig zur Bandrichtung  
5 (Bewegungsrichtung des Vlieses) bewegt auf das Vlies aufgewalzt. Das Vlies läuft anschließend durch einen Ofen, der die angegebene Temperatur aufweist. In den nachfolgenden Versuchen wird die gleiche Methode bzw. Anordnung verwendet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 100 nm.

#### 10 **Beispiel 1b: Herstellung einer S100PET als Verbundwerkstoff**

Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für mehr als 4 Stunden weiter gerührt wurde, werden dann 280 g des Aluminiumoxids AlCoA CT3000 suspendiert. Diese Suspension wird für mindestens weitere  
15 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 30 µm und einem Flächengewicht von etwa 20 g/m<sup>2</sup> wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T =  
20 200 °C) mit obiger Suspension beschichtet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 100 nm.

#### **Beispiel 2a:**

In einer Beschichtungsanlage, die ein Recoating System, einen Trockner und eine Aufwicklung  
25 aufweist, wird ein anorganischer flexibler Verbundwerkstoff aus Beispiel 1a als zu beschichtendes Material vorgelegt. Hierauf wird eine ca. 50 µm dicke Schicht einer PDMS-Lösung durch ein Recoating-System aufgetragen und anschließend in einem Trocknungs-ofen bei 110 °C getrocknet. Die Bahngeschwindigkeit betrug 1,0 m/min. Nach der Trocknung wurde die Membrane wieder aufgerollt und weiter verarbeitet. Die Beschichtungslösung bestand aus  
30 8,5 Gew.-% PDMS, 1,37 Gew.-% Vernetzer und 0,084 Gew.-% eines Katalysators in THF. Als Einsatzprodukte wurden folgende von der Fa. Wacker erhältliche Chemikalien eingesetzt: Dehesive 930 als PDMS-Komponente, Vernetzer V93 und der Katalysator Ol. Es wurde eine

gasdichte Hybridmembran erhalten, die zur Gastrennung eingesetzt werden kann und eine  $N_2/O_2$ -Selektivität von 2,1 (Bestimmt aus den Reingaspermeabilitäten) besitzt.

**Beispiel 2b:**

- 5 Die gemäß Beispiel 2a erhaltene Membran wird in einem nachfolgenden Schritt mit einer Strahlendosis von 69kGy aus einem Niedrigenergiebeschleuniger des Typs LEA (Institut für Oberflächenmodifizierung Leipzig e.V.) unter Luftatmosphäre bestrahlt. Es wurde eine in organischen Lösungsmitteln unlöslich vernetzte PDMS-Membran erhalten, die keinerlei Delaminierungstendenzen aufweist und die für die Gastrennung aber auch in der Nanofiltration  
10 in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden kann. Der Cutt-Off (Bestimmt mit Polystyrol als 1%ige Lösung in Cyclohexan, wobei die jeweiligen Molgewichtsverteilungen mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt wurden) dieser Membran beträgt 10000 g/mol.

**Beispiel 2c:**

- 15 Ein etwa DIN A4 großes Stück eines Verbundwerkstoffes der gem. Beispiel 1b erhalten wurde, wurde mit einer PVA-Lösung in der Dip-Coating Technik behandelt. Die Lösung besteht aus: 2,5 % Polyvinylalcohol und 1,0 %  $\beta$ -Cyclodextrin in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung die einen pH-Wert von 9 aufweist. Nach der Beschichtung wird die Membran noch ca. 1 h lang bei 150 °C vernetzt und kann anschließend in der Pervaporation verwendet werden. Für  
20 eine genauere Beschreibung der eingesetzten Substanzen siehe DE 199 25 475 A1.

**Beispiel 2d:**

- Ein etwa DIN A4 großes Stück eines Verbundwerkstoffes der gem. Beispiel 1a erhalten wurde, wurde mit einer Beschichtung aus cis-Polyisopren (Fa. Aldrich) versehen, indem 2,5%ige  
25 Lösung des Polymers in Toluol hergestellt wurde. Diese wurde auf einer Wasseroberfläche gegeben, wobei das verwendete Wasser zuvor entgast wurde. Nach Verdunstung des Lösemittels wurde dieser Film auf den nach Beispiel 1a hergestellten Verbundwerkstoff aufgetragen, indem diese vorsichtig von unten her an den Polymerfilm herangeführt wurde und dieser dann anhaftete. Nach Trocknung bei 100 °C wurde der Trennfaktor, aus den  
30 Reingaspermeabilitäten von Sauerstoff und Stickstoff, mit einem Wert von 3,1 bestimmt.

**Beispiel 2e:**

Eine 5 Gew.-%ige Lösung von Adipinsäuredichlorid (Fa. Merck) in Chloroform wird in einer Schale vorgelegt und mit einer dünnen Schicht einer wässrigen und schwach basischen 5 Gew.-%igen Lösung von Hexamethyldiamin (Fa. Merck) vorsichtig überschichtet. An der Grenzfläche der beiden Phasen bildet sich sofort ein Polymerfilm. Dieser wird auf einen Verbundwerkstoff gemäß Beispiel 1a aufgebracht, indem der Verbundwerkstoff langsam von oben her (mit Hilfe einer Walze mit einer 180 ° Umschlingung) bis auf die Oberfläche der Polymerschicht geführt wird und der Verbundwerkstoff dann langsam an der Phasengrenze weitertransportiert wird. Der aus der Schale herausgeführte mit einer Polymerschicht ausgerüstete Verbundwerkstoff wird anschließend bei 120 °C getrocknet. In dem Maße wie die Polymerschicht auf dem Verbundwerkstoff mit der Walze abtransportiert wird, wird die Polymerschicht sofort nachgebildet.

**Beispiel 2f:**

Einer Beschichtungslösung, wie Sie in Beispiel 2a beschrieben wurde, werden zusätzlich 14 Gew.-% eines sehr aluminiumarmen Zeolith-Y (Fa. Zeolyst) zugesetzt. Die hiermit gemäß Beispiel 2a hergestellte Membran wurde anschließend mittels eines Sorptionsexperimentes charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass diese ein im Vergleich zu Beispiel 2a um 50 % erhöhte Sorption für n-Hexan zeigte. (Dies wurde durch die Verfolgung der Membrangewichte bei Lagerung der Proben in gesättigter Atmosphäre bestimmt.) Eine um 50 % erhöhte Sorption führt immer zu einer deutlichen Steigerung des Flusses (auch Permeabilität genannt) für diese Komponente.

**Beispiel 3a:**

Eine gemäß Beispiel 2b hergestellte Membrane wurde eingesetzt um Polystyrol mit einer Molmasse von 2000g/mol bis 100000 g/mol zurückzuhalten. Das Polystyrol lag in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel vor. Die Rückhalterate lag bei 99,2 % mit einem Stoffstrom von  $10 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  bei einem Druck von 20 bar. Die Rückhalterate einer keramischen Nanofiltrationsvergleichsmembran lag mit 92 % deutlich niedriger. Für diese Membrane war vom Hersteller ein Porenradius von 1nm angegeben worden, was einem Cut Off von ca. 500 g/mol entsprechen sollte. Polymere lösungsmittelbeständige Nanofiltrationsmembranen hatten zu Beginn auch immer einen Rückhalt von > 99 %. Dieser fiel aber im Laufe der Zeit (nach 2 Tagen) auf Werte unterhalb von 90 % Rückhalt ab. Dies ging immer einher mit einem

deutlichen Flussabfall.

**Beispiel 3b:**

Eine gemäss Beispiel 2a hergestellte Membrane wurde für die gleiche Trennaufgabe wie unter  
5 Beispiel 3a eingesetzt. Die polymere Schicht löste sich sehr schnell auf, und es konnte keine Trennung beobachtet werden.

**Beispiel 3c:**

Eine gemäss Beispiel 2b hergestellte Membrane wurde für die gleiche Trennaufgabe wie unter  
10 Beispiel 3a eingesetzt. Im Unterschied zu Beispiel 2b wurde ein Verbundwerkstoff, der gemäß Beispiel 1a erhalten wurde, eingesetzt, wobei statt des PAN-Vlieses ein PVDF-Vlies eingesetzt wurde. Die Rückhalterate lag bei 98 % mit einem Stoffstrom von  $3 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ .

**Beispiel 3d:**

15 Eine gemäss Beispiel 2b hergestellte Membrane wurde für die gleiche Trennaufgabe wie unter Beispiel 3a eingesetzt. Im Unterschied zu Beispiel 2b wurde ein Verbundwerkstoff, der gemäß Beispiel 1a erhalten wurde, eingesetzt, wobei zur Herstellung des Verbundwerkstoffes statt des PAN-Vlieses ein Polyolefin-Vlies aus Polyethylen- und Polypropylenfasern (FS 2202-03, Firma Freudenberg) mit einer Dicke von etwa  $30 \mu\text{m}$  eingesetzt wurde. Die Rückhalterate lag  
20 bei 98 % mit einem Stoffstrom von  $3 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ . Dieser verschlechterte sich aber nach 48 h, da das Trägermaterial langsam durch das Lösungsmittel angegriffen wurde.

**Beispiel 3e:**

Eine gemäss Beispiel 2c hergestellte Membrane wurde für die Trennung von Wasser und  
25 Acetonitril in der Pervaporation bei  $70^\circ\text{C}$  genutzt. Der Fluss an Wasser betrug  $0,24 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$  bei einem Trennfaktor von 2300.

**Beispiel 3f:**

Eine gemäss Beispiel 2e hergestellte Membran wird mittels eines Polyethylenglycol-Gemisches  
30 in seinem Cut-Off charakterisiert. Dieser beträgt  $370 \text{ g/mol}$  bei einem Fluss von  $10 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Auch nach einer längeren Laufzeit von 125 h dieser Membrane bei mehr als 50 bar Druck ist kein Flussabfall messbar.

**Vergleichsbeispiel:**

Eine gemäss Beispiel 2c mit einem Polyethylen (PE)-Träger (Hersteller: Cellgard) anstelle des Verbundwerkstoffes hergestellte Membrane wurde für die Trennung von Wasser und Acetonitril in der Pervaporation bei 70 °C genutzt. Der Fluss an Wasser betrug  $0,14 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$  bei einem Trennfaktor von 2390, wobei über die folgenden 3 Stunden eine weitere Flussabnahme zu beobachten war.

Es ist zu erkennen, dass bei reinen Polymermembranen nach relativ kurzer Zeit eine Abnahme des Flusses zu beobachten ist. Dies liegt vermutlich an der fortschreitenden Kompaktierung dieser Membrane. Die erfindungsgemäßen Membrane zeigen keine oder nur eine sehr geringe Abnahme des Flusses. Dies ist vermutlich auf das Vorhandensein der keramischen Beschichtung zurückzuführen, die eine Kompaktierung der Hybridmembran (weitestgehend) verhindert.

**Patentansprüche:**

1. Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff und polymeres Material aufweist,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass die selektive Trennschicht durch ein polymeres Material gebildet wird und der Verbundwerkstoff auf einem stoffdurchlässigen Substrat, das Polymer- oder Naturfasern aufweist, basiert, auf dem und/oder in dem anorganische Komponenten als keramische Beschichtung vorhanden sind.  
10
2. Hybridmembran gemäss Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polymer- oder Naturfasern aufweisende Substrat ein Gewebe, Gewirke und/oder Vlies aufweist.  
15
3. Hybridmembran gemäss Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polymer- oder Naturfasern aufweisende Substrat ein Vlies ist.
- 20 4. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Polymerfasern Polymere ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylaten, Polytetrafluorethylen, Polyester und/oder Polyolefinen oder Mischungen dieser Polymere aufweisen.
- 25 5. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der keramische Verbundwerkstoff auf einem stoffdurchlässigen Substrat, der Polymer- oder Naturfasern aufweist, basiert, auf dem und/oder in dem eine Suspension aus  
30 einer anorganischen Komponente und einem Sol verfestigt wurde.
6. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,  
dass der Verbundwerkstoff eine Dicke kleiner 200  $\mu\text{m}$  aufweist.

7. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Substrat eine Dicke von 30 bis 100  $\mu\text{m}$  aufweist.
8. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass der anorganische Verbundwerkstoff ein Oxid ausgewählt aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  aufweist.
9. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die selektive Trennschicht eine gasdichte Polymerschicht ist.
10. Hybridmembran gemäss Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die gasdichte Polymerschicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylalkohol,  
20 Methylcellulose, Polyurethan, Polyester, Polyether, Polyamid, Polyimid oder Celluloseacetat besteht.
11. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 9 oder 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass die gasdichte Polymerschicht eine Dicke von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweist.
12. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 9 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die gasdichte Polymerschicht anorganische Zuschlagstoffe aufweist.
- 30 13. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,

dass die Hybridmembran flexibel ist.

14. Hybridmembran gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Membran ohne Beschädigung bis auf einen Radius bis herab zu 100 m biegsam ist.
15. Verfahren zur Herstellung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 mit  
einer selektiven, polymeren Trennschicht, umfassend einen Verbundwerkstoff, der ein  
flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf  
10 und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung aufweist, wobei das Material des  
Substrates ausgewählt ist aus gewebten und/oder ungewebten Naturfasern oder Fasern von  
Polymeren und die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine ein organisches Polymer aufweisende Schicht auf den Verbundwerkstoff  
15 aufgebracht wird.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Verbundwerkstoff durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest, ein Oxid,  
20 der Metalle Al, Zr, Si, Sn Ti und/oder Y und ein Sol aufweist, auf das Substrat und durch  
zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die Suspension auf dem  
Verbundwerkstoff verfestigt wird, hergestellt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Suspension durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln,  
Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf und in das Substrat gebracht wird.
18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 17,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Sol,  
zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine



Mischung dieser Sole aufweist, durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt wird.

19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 18,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Sole durch Hydrolisieren zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit Wasser, Wasserdampf, Eis, Alkohol oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen erhalten werden.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zumindest eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetall-alkoholatverbindung ausgewählt aus den Alkoholatverbindungen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn  
15 und Y oder zumindest ein Metallnitrat, Metallcarbonat oder Metallhalogenid ausgewählt aus den Metallsalzen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn und Y als Metallverbindung hydrolisiert wird.
21. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 16 bis 20,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass als anorganische Komponente, zumindest ein Oxid, ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Zr, Al, Sn, Y, Ti und Si, suspendiert wird und der Massenanteil der suspendierten Komponente dem 0,1 bis 500-fachen des eingesetzten Sols entspricht.
- 25 22. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 16 bis 21,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die auf den Verbundwerkstoff aufgebrachte Suspension durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C verfestigt wird.
- 30 23. Verfahren nach Anspruch 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Erwärmen für 0,5 min. bis 10 min. bei einer Temperatur von 110 bis 280 °C

erfolgt.

24. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die ein organisches Polymer aufweisende Schicht auf den Verbundwerkstoff durch  
Aufbringen einer Lösung eines organischen Polymers und anschließendes Entfernen des  
Lösungsmittels gebildet wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Lösung zumindest ein Polymer, ausgewählt aus Polydimethylsiloxan (PDMS),  
Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Polyamid, Polyimid, Polyether, Polyurethan, Polyester  
oder Co- bzw. Blockcopolymeren dieser Polymere oder Celluloseacetat oder ein  
Polymergemisch, welches zumindest eine der genannten Verbindungen aufweist, aufweist.  
15
26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Entfernen des Lösungsmittels bei einer Temperatur von 50 bis 350 °C erfolgt.
- 20 27. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polymer der Polymerschicht durch eine Temperaturbehandlung chemisch  
verändert wird.
- 25 28. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Membran in  
druckgetriebenen Membranprozessen.
29. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Membran in  
der Nanofiltration, Umkehrosmose, Ultrafiltration oder Mikrofiltration.
- 30 30. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Membran in  
der Pervaporation bzw. in der Dampfpermeation.

31. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Membran in einem Membranreaktor.
32. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Membran in der Gastrennung.
- 5

INT

International Application No

PCT/EP 03/00330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D69/10 B01D69/12 B01D53/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 21648 A (BRATTON GRAHAM JOHN ;BUCK KARON DOREEN (GB); MAJOR MARTIN GRAYLING) 20 April 2000 (2000-04-20) page 3, line 4 - line 10; claims 1,5,15 ---	1,15
X	WO 99 62624 A (PENTH BERND ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); CREAVIS T) 9 December 1999 (1999-12-09) cited in the application page 3, line 29 -page 13, line 28; examples 1.4.A1-3,1.4.B ---	1-32
P,X	WO 03 013708 A (EBERT KATRIN ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); OHLROGGE) 20 February 2003 (2003-02-20) page 13, line 23 -page 16, line 14; claims 1-5,9,12-22; examples 2-4 ---	1-32
	--- -/--	

**X** Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2003

Date of mailing of the international search report

06/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goers, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/00330

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 376 442 A (DAVIDSON ALEXANDER P ET AL) 27 December 1994 (1994-12-27) claims 1,2,5,6; examples 1-9 ----	1-8, 14-23
A	EP 1 166 860 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 2 January 2002 (2002-01-02) the whole document examples 2A-D ----	1-9, 13-24, 30
A	EP 0 532 199 A (WEIZMANN KIRYAT MEMBRANE PROD) 17 March 1993 (1993-03-17) column 10, line 25 - line 38; claims 1,3 ----	1-8, 14-23
A	WO 99 62620 A (PENTH BERND ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); CREAVIS T) 9 December 1999 (1999-12-09) cited in the application the whole document claim 13; example 1.5 ----	1-9, 13-24, 30
A	WO 99 15262 A (SCHMIDT FRIEDRICH GEORG ;PENTH BERND (DE); HOERPEL GERHARD (DE); H) 1 April 1999 (1999-04-01) claims 30-51; examples 2.5,2.6,2.8 the whole document -----	2-8,14, 16-23

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00330

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0021648	A	20-04-2000	AU 6215199 A CA 2346777 A1 CN 1354684 T EP 1128899 A1 WO 0021648 A1 JP 2002527221 T	01-05-2000 20-04-2000 19-06-2002 05-09-2001 20-04-2000 27-08-2002
WO 9962624	A	09-12-1999	DE 19824666 A1 WO 9962620 A1 WO 9962624 A1 WO 9915260 A1 WO 9915272 A1 WO 9915262 A1 WO 9915257 A1 EP 0951355 A1 EP 0959981 A1 EP 0939669 A1 EP 0946270 A1 EP 1017476 A1 EP 1007193 A1 JP 2002516740 T JP 2002516744 T NO 992432 A NO 992433 A NO 992434 A NO 992435 A NO 20000437 A NO 20000438 A PL 338474 A1 PL 338562 A1 US 6309545 B1 US 6299778 B1 US 6340379 B1 US 6299668 B1 US 6383386 B1 US 2002023874 A1 US 2002023419 A1	09-12-1999 09-12-1999 09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 27-10-1999 01-12-1999 08-09-1999 06-10-1999 12-07-2000 14-06-2000 11-06-2002 11-06-2002 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 03-04-2000 03-04-2000 06-11-2000 06-11-2000 30-10-2001 09-10-2001 22-01-2002 09-10-2001 07-05-2002 28-02-2002 28-02-2002
WO 03013708	A	20-02-2003	DE 10139559 A1 WO 03013708 A2	20-02-2003 20-02-2003
US 5376442	A	27-12-1994	US 5605628 A AU 610803 B2 AU 3509389 A AU 619549 B2 AU 3509589 A BR 8902397 A CA 1336872 A1 CA 1338853 A1 CN 1038776 A ,B DE 68902595 D1 DE 68902595 T2 DE 68904597 D1 DE 68904597 T2 DK 249689 A EP 0344961 A1 EP 0348041 A1 ES 2034629 T3	25-02-1997 23-05-1991 30-11-1989 30-01-1992 30-11-1989 23-01-1990 05-09-1995 21-01-1997 17-01-1990 01-10-1992 04-03-1993 11-03-1993 19-05-1993 25-11-1989 06-12-1989 27-12-1989 01-04-1993

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00330

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5376442	A		JP 2099126 A	11-04-1990
			JP 2035917 A	06-02-1990
			JP 2873293 B2	24-03-1999
			NO 892093 A	27-11-1989
			US 4935139 A	19-06-1990
			AT 165250 T	15-05-1998
			AU 5046690 A	05-09-1990
			DE 69032270 D1	28-05-1998
			DE 69032270 T2	03-12-1998
			EP 0474634 A1	18-03-1992
			WO 9009231 A1	23-08-1990
			KR 139817 B1	01-06-1998
EP 1166860	A	02-01-2002	DE 10031281 A1	10-01-2002
			CA 2351747 A1	27-12-2001
			CZ 20012367 A3	13-02-2002
			EP 1166860 A2	02-01-2002
			JP 2002066277 A	05-03-2002
			NO 20013106 A	28-12-2001
			PL 348324 A1	02-01-2002
			US 2002039648 A1	04-04-2002
EP 0532199	A	17-03-1993	AT 129648 T	15-11-1995
			DE 69205783 D1	07-12-1995
			EP 0532199 A1	17-03-1993
			HK 1006548 A1	05-03-1999
			IL 102810 A	18-06-1996
			JP 3249594 B2	21-01-2002
			JP 5192549 A	03-08-1993
			US 5205934 A	27-04-1993
			US 5265734 A	30-11-1993
WO 9962620	A	09-12-1999	DE 19824666 A1	09-12-1999
			WO 9962620 A1	09-12-1999
			WO 9962624 A1	09-12-1999
			WO 9915260 A1	01-04-1999
			WO 9915272 A1	01-04-1999
			WO 9915262 A1	01-04-1999
			WO 9915257 A1	01-04-1999
			EP 0951355 A1	27-10-1999
			EP 0959981 A1	01-12-1999
			EP 0939669 A1	08-09-1999
			EP 0946270 A1	06-10-1999
			EP 1017476 A1	12-07-2000
			EP 1007193 A1	14-06-2000
			JP 2002516740 T	11-06-2002
			JP 2002516744 T	11-06-2002
			NO 992432 A	12-07-1999
			NO 992433 A	12-07-1999
			NO 992434 A	12-07-1999
			NO 992435 A	12-07-1999
			NO 20000437 A	03-04-2000
			NO 20000438 A	03-04-2000
			PL 338474 A1	06-11-2000
			PL 338562 A1	06-11-2000
			US 6309545 B1	30-10-2001
			US 6299778 B1	09-10-2001
			US 6340379 B1	22-01-2002

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00330

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9962620	A	US 6299668 B1	09-10-2001
		US 6383386 B1	07-05-2002
		US 2002023874 A1	28-02-2002
		US 2002023419 A1	28-02-2002
WO 9915262	A	01-04-1999	
		DE 19741498 A1	25-03-1999
		DE 19811708 A1	23-09-1999
		DE 19812035 A1	23-09-1999
		DE 19820580 A1	11-11-1999
		DE 19824666 A1	09-12-1999
		WO 9915260 A1	01-04-1999
		WO 9915272 A1	01-04-1999
		WO 9915262 A1	01-04-1999
		WO 9915257 A1	01-04-1999
		EP 0951355 A1	27-10-1999
		EP 0959981 A1	01-12-1999
		EP 0939669 A1	08-09-1999
		EP 0946270 A1	06-10-1999
		NO 992432 A	12-07-1999
		NO 992433 A	12-07-1999
		NO 992434 A	12-07-1999
		NO 992435 A	12-07-1999
		US 6309545 B1	30-10-2001
		US 6299778 B1	09-10-2001
		US 6340379 B1	22-01-2002
		US 6299668 B1	09-10-2001
		US 2002023874 A1	28-02-2002
		US 2002023419 A1	28-02-2002
		WO 9962620 A1	09-12-1999
		WO 9962624 A1	09-12-1999
		EP 1017476 A1	12-07-2000
		EP 1007193 A1	14-06-2000
		JP 2002516740 T	11-06-2002
		JP 2002516744 T	11-06-2002
		NO 20000437 A	03-04-2000
		NO 20000438 A	03-04-2000
		PL 338474 A1	06-11-2000
		PL 338562 A1	06-11-2000
		US 6383386 B1	07-05-2002



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/00330

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D69/10 B01D69/12 B01D53/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	WO 00 21648 A (BRATTON GRAHAM JOHN ;BUCK KARON DOREEN (GB); MAJOR MARTIN GRAYLING) 20. April 2000 (2000-04-20) Seite 3, Zeile 4 - Zeile 10; Ansprüche 1,5,15	1,15
X	WO 99 62624 A (PENTH BERND ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); CREAVIS T) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 29 -Seite 13, Zeile 28; Beispiele 1.4.A1-3,1.4.B	1-32
P,X	WO 03 013708 A (EBERT KATRIN ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); OHLROGGE) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Seite 13, Zeile 23 -Seite 16, Zeile 14; Ansprüche 1-5,9,12-22; Beispiele 2-4	1-32



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2200 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goers, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00330

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 376 442 A (DAVIDSON ALEXANDER P ET AL) 27. Dezember 1994 (1994-12-27) Ansprüche 1,2,5,6; Beispiele 1-9 ---	1-8, 14-23
A	EP 1 166 860 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 2. Januar 2002 (2002-01-02) das ganze Dokument Beispiele 2A-D ---	1-9, 13-24,30
A	EP 0 532 199 A (WEIZMANN KIRYAT MEMBRANE PROD) 17. März 1993 (1993-03-17) Spalte 10, Zeile 25 - Zeile 38; Ansprüche 1,3 ---	1-8, 14-23
A	WO 99 62620 A (PENTH BERND ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); CREAVIS T) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Anspruch 13; Beispiel 1.5 ---	1-9, 13-24,30
A	WO 99 15262 A (SCHMIDT FRIEDRICH GEORG ;PENTH BERND (DE); HOERPEL GERHARD (DE); H) 1. April 1999 (1999-04-01) Ansprüche 30-51; Beispiele 2.5,2.6,2.8 das ganze Dokument -----	2-8,14, 16-23

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0021648	A	20-04-2000	AU 6215199 A CA 2346777 A1 CN 1354684 T EP 1128899 A1 WO 0021648 A1 JP 2002527221 T	01-05-2000 20-04-2000 19-06-2002 05-09-2001 20-04-2000 27-08-2002
WO 9962624	A	09-12-1999	DE 19824666 A1 WO 9962620 A1 WO 9962624 A1 WO 9915260 A1 WO 9915272 A1 WO 9915262 A1 WO 9915257 A1 EP 0951355 A1 EP 0959981 A1 EP 0939669 A1 EP 0946270 A1 EP 1017476 A1 EP 1007193 A1 JP 2002516740 T JP 2002516744 T NO 992432 A NO 992433 A NO 992434 A NO 992435 A NO 20000437 A NO 20000438 A PL 338474 A1 PL 338562 A1 US 6309545 B1 US 6299778 B1 US 6340379 B1 US 6299668 B1 US 6383386 B1 US 2002023874 A1 US 2002023419 A1	09-12-1999 09-12-1999 09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 27-10-1999 01-12-1999 08-09-1999 06-10-1999 12-07-2000 14-06-2000 11-06-2002 11-06-2002 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 03-04-2000 03-04-2000 06-11-2000 06-11-2000 30-10-2001 09-10-2001 22-01-2002 09-10-2001 07-05-2002 28-02-2002 28-02-2002
WO 03013708	A	20-02-2003	DE 10139559 A1 WO 03013708 A2	20-02-2003 20-02-2003
US 5376442	A	27-12-1994	US 5605628 A AU 610803 B2 AU 3509389 A AU 619549 B2 AU 3509589 A BR 8902397 A CA 1336872 A1 CA 1338853 A1 CN 1038776 A ,B DE 68902595 D1 DE 68902595 T2 DE 68904597 D1 DE 68904597 T2 DK 249689 A EP 0344961 A1 EP 0348041 A1 ES 2034629 T3	25-02-1997 23-05-1991 30-11-1989 30-01-1992 30-11-1989 23-01-1990 05-09-1995 21-01-1997 17-01-1990 01-10-1992 04-03-1993 11-03-1993 19-05-1993 25-11-1989 06-12-1989 27-12-1989 01-04-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5376442 A		JP 2099126 A	11-04-1990
		JP 2035917 A	06-02-1990
		JP 2873293 B2	24-03-1999
		NO 892093 A	27-11-1989
		US 4935139 A	19-06-1990
		AT 165250 T	15-05-1998
		AU 5046690 A	05-09-1990
		DE 69032270 D1	28-05-1998
		DE 69032270 T2	03-12-1998
		EP 0474634 A1	18-03-1992
		WO 9009231 A1	23-08-1990
		KR 139817 B1	01-06-1998
EP 1166860 A	02-01-2002	DE 10031281 A1	10-01-2002
		CA 2351747 A1	27-12-2001
		CZ 20012367 A3	13-02-2002
		EP 1166860 A2	02-01-2002
		JP 2002066277 A	05-03-2002
		NO 20013106 A	28-12-2001
		PL 348324 A1	02-01-2002
		US 2002039648 A1	04-04-2002
EP 0532199 A	17-03-1993	AT 129648 T	15-11-1995
		DE 69205783 D1	07-12-1995
		EP 0532199 A1	17-03-1993
		HK 1006548 A1	05-03-1999
		IL 102810 A	18-06-1996
		JP 3249594 B2	21-01-2002
		JP 5192549 A	03-08-1993
		US 5205934 A	27-04-1993
		US 5265734 A	30-11-1993
WO 9962620 A	09-12-1999	DE 19824666 A1	09-12-1999
		WO 9962620 A1	09-12-1999
		WO 9962624 A1	09-12-1999
		WO 9915260 A1	01-04-1999
		WO 9915272 A1	01-04-1999
		WO 9915262 A1	01-04-1999
		WO 9915257 A1	01-04-1999
		EP 0951355 A1	27-10-1999
		EP 0959981 A1	01-12-1999
		EP 0939669 A1	08-09-1999
		EP 0946270 A1	06-10-1999
		EP 1017476 A1	12-07-2000
		EP 1007193 A1	14-06-2000
		JP 2002516740 T	11-06-2002
		JP 2002516744 T	11-06-2002
		NO 992432 A	12-07-1999
		NO 992433 A	12-07-1999
		NO 992434 A	12-07-1999
		NO 992435 A	12-07-1999
		NO 20000437 A	03-04-2000
		NO 20000438 A	03-04-2000
		PL 338474 A1	06-11-2000
		PL 338562 A1	06-11-2000
		US 6309545 B1	30-10-2001
		US 6299778 B1	09-10-2001
		US 6340379 B1	22-01-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9962620 A		US 6299668 B1	09-10-2001
		US 6383386 B1	07-05-2002
		US 2002023874 A1	28-02-2002
		US 2002023419 A1	28-02-2002
WO 9915262 A	01-04-1999	DE 19741498 A1	25-03-1999
		DE 19811708 A1	23-09-1999
		DE 19812035 A1	23-09-1999
		DE 19820580 A1	11-11-1999
		DE 19824666 A1	09-12-1999
		WO 9915260 A1	01-04-1999
		WO 9915272 A1	01-04-1999
		WO 9915262 A1	01-04-1999
		WO 9915257 A1	01-04-1999
		EP 0951355 A1	27-10-1999
		EP 0959981 A1	01-12-1999
		EP 0939669 A1	08-09-1999
		EP 0946270 A1	06-10-1999
		NO 992432 A	12-07-1999
		NO 992433 A	12-07-1999
		NO 992434 A	12-07-1999
		NO 992435 A	12-07-1999
		US 6309545 B1	30-10-2001
		US 6299778 B1	09-10-2001
		US 6340379 B1	22-01-2002
		US 6299668 B1	09-10-2001
		US 2002023874 A1	28-02-2002
		US 2002023419 A1	28-02-2002
		WO 9962620 A1	09-12-1999
		WO 9962624 A1	09-12-1999
		EP 1017476 A1	12-07-2000
		EP 1007193 A1	14-06-2000
		JP 2002516740 T	11-06-2002
		JP 2002516744 T	11-06-2002
		NO 20000437 A	03-04-2000
		NO 20000438 A	03-04-2000
		PL 338474 A1	06-11-2000
		PL 338562 A1	06-11-2000
		US 6383386 B1	07-05-2002